

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319577

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	H
			J
B 0 1 D 53/86		21/08	Z A B A
B 0 1 J 21/08	Z A B	23/06	A
23/06		23/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-145189

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月12日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町 1 番地

(72) 発明者 大野 宏次

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 岸本 淳

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 斎藤 光正

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

(54) 【発明の名称】 複合光触媒微粒子分散液及びその製造方法並びに光触媒膜

(57) 【要約】

【課題】 光触媒微粒子を有機系界面活性剤や強酸を用いず、非酸性条件下で高分散させて、高い透明性と光触媒活性を有し、かつ、腐食や錆の発生に対して特別な処置を講じることなく通常のコーティング装置を用いてコーティングを行うことができる複合光触媒微粒子分散液及びその製造方法、並びに、この複合光触媒微粒子分散液を用いて形成された光触媒膜を提供することを課題とする。

【解決手段】 複合光触媒微粒子分散液は、光触媒微粒子を多孔質シリカにより表面被覆することにより得られる複合光触媒微粒子が、アルカリ条件下に分散し安定化してなり、その製造方法は、分散媒中に光触媒微粒子とテトラアルコキシシランとアルカリ性物質とを添加し、分散機を用いて解砕力を加えることにより、光触媒微粒子への多孔質シリカの表面被覆と分散安定化とを 1 工程で行い、光触媒膜は、請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液を用いて形成するように構成する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】光触媒微粒子を多孔質シリカにより表面被覆することにより得られる複合光触媒微粒子が、アルカリ条件下に分散し安定化してなることを特徴とする複合光触媒微粒子分散液。

【請求項 2】前記複合光触媒微粒子の平均一次粒子径が 1~100 nmであることを特徴とする請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液。

【請求項 3】前記光触媒微粒子がアナターゼ型 TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液。

【請求項 4】前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子に置換してなることを特徴とする請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液。

【請求項 5】分散媒として極性溶媒または極性溶媒と水との混合物を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液。

【請求項 6】分散媒中に光触媒微粒子とテトラアルコキシシランとアルカリ性物質とを添加し、分散機を用いて解砕力を加えることにより、光触媒微粒子への多孔質シリカの表面被覆と分散安定化とを 1 工程で行うことを特徴とする複合光触媒微粒子分散液の製造方法。

【請求項 7】請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液を用いて形成したことを特徴とする光触媒膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒微粒子を高分散させた複合光触媒微粒子分散液及びその製造方法並びに光触媒膜に関するものである。詳しくは、光触媒微粒子をアルカリ性条件下で高分散させて可視光線の散乱を抑えることにより、極めて高い透明性を備えた複合光触媒微粒子分散液及びその製造方法並びに光触媒膜に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒材料は、紫外線を吸収することにより生成する正孔などの強い酸化力によって悪臭成分や汚れ、環境汚染物質の除去等、様々な目的に利用されている。これを分散させた分散液をフィルムに塗工して前述のような機能を有する機能性フィルムが得られる。

【0003】〔問題点〕しかし、光触媒微粒子を分散させるためには、有機物である界面活性剤を用いるか、塩酸や硝酸等の強酸で解膠するしか方法がなかった。前者は光触媒の活性により分解されたり、光触媒の活性を低下させる等の問題点があり、後者はその強い酸性のために、鉄等の金属を腐食させ、使用に際しては特殊な処置をした装置しか用いることができないという問題点があった。

【0004】そこで、光触媒微粒子を界面活性剤や強酸を用いることなく、非酸性条件下で分散・安定化することが試みられているが、未だ、有効な方法が見い出され

ていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における問題点を鑑みて成されたものであり、この問題点を解消するために具体的に設定された課題は、光触媒微粒子を有機系界面活性剤や強酸を用いず、非酸性条件下で高分散させて、高い透明性と光触媒活性を有し、かつ、腐食や錆の発生に対して特別な処置を講じることなく通常のコーティング装置を用いてコーティングを行うことができる複合光触媒微粒子分散液及びその製造方法、並びに、この複合光触媒微粒子分散液を用いて形成された光触媒膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するため鋭意検討した結果、光触媒微粒子の表面をシリカで被覆すれば、光触媒微粒子をアルカリ条件下で分散・安定化し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明における請求項 1 に係る複合光触媒微粒子分散液は、光触媒微粒子を多孔質シリカにより表面被覆することにより得られる複合光触媒微粒子が、アルカリ条件下に分散し安定化してなることを特徴とするものである。

【0008】また、請求項 2 に係る複合光触媒微粒子分散液は、前記複合光触媒微粒子の平均一次粒子径が 1~100 nmであることを特徴とする。

【0009】また、請求項 3 に係る複合光触媒微粒子分散液は、前記光触媒微粒子がアナターゼ型 TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることを特徴とする。

【0010】また、請求項 4 に係る複合光触媒微粒子分散液は、前記光触媒微粒子の一部を電気伝導性微粒子に置換してなることを特徴とする。

【0011】また、請求項 5 に係る複合光触媒微粒子分散液は、分散媒として極性溶媒または極性溶媒と水との混合物を用いたことを特徴とする。

【0012】また、請求項 6 に係る複合光触媒微粒子分散液の製造方法は、分散媒中に光触媒微粒子とテトラアルコキシシランとアルカリ性物質とを添加し、分散機を用いて解砕力を加えることにより、光触媒微粒子への多孔質シリカの表面被覆と分散安定化とを 1 工程で行うことを特徴とするものである。

【0013】また、請求項 7 に係る光触媒膜は、請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液を用いて形成したことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0015】この実施の形態における分散液は、テトラアルコキシシランのアルコール溶液中に光触媒微粒子を加え、微量のアルカリ性物質を加えた後、解砕機を用いて高い解砕力を与えることによって、光触媒微粒子表面の吸着水によりテトラアルコキシシランが加水分解を受け、光触媒微粒子表面に多孔質シリカ層が生成し、アルカリ性条件下におけるシリカの表面電荷反発により、目的の光触媒微粒子が分散し、安定化される分散液を作成する。

【0016】例えば、オルトケイ酸テトラメチルまたはオルトケイ酸テトラエチルを含む水溶性有機溶媒中に光触媒微粒子を加え、加水分解触媒兼pH調整剤として NH_3 を加え、ボールミル、サンドミル等の解砕機を用いて高い解砕力を与えることにより、分散粒子径が100nm以下にまで、複合光触媒微粒子を高分散させた分散液を作成する。

【0017】この際、光触媒微粒子表面の吸着水により、添加されているオルトケイ酸テトラメチルまたはオルトケイ酸テトラエチルが加水分解し、光触媒微粒子を核とした多孔質シリカ層が形成されることにより、アルカリ性領域下でのシリカの表面電荷による反発によって、高い分散安定性が維持される。

【0018】この分散液は酸性を示さないため、鉄等の金属を腐食することがなく、通常のコーティング装置を用いることができるようになる。また、有機系界面活性剤を用いることなく、平均一次粒子径が100nm以下という可視光線の波長よりも小さく、かつ分散安定性の高い分散液が得られるため、透明性および光触媒活性の高い膜を得ることができる。

【0019】用いられる光触媒微粒子としては、 TiO_2 微粒子及び／又は ZnO 微粒子を使用することができ、好適には光触媒活性の高い TiO_2 微粒子、さらに好適にはアナターゼ型 TiO_2 微粒子を用いることができる。 TiO_2 及び ZnO の微粒子は、粒径が100nm以下であることが好ましい。この粒径が小さいほど透明性を得やすく、また光触媒活性も高いものが得られる。

【0020】また、前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子で置換すると光触媒活性が向上するので好ましい。光触媒活性が向上する理由は、必ずしも定かでないが、 TiO_2 微粒子および ZnO 微粒子の正孔と電子との再結合を電子伝導性微粒子が防止する結果、正孔および電子の寿命が長くなるためと考えられる。

【0021】前記電子伝導性微粒子としては、金、銀、パラジウム、ルテニウム等の貴金属および酸化インジウム、酸化スズ等の金属酸化物が好適である。電子伝導性微粒子の添加量は、光触媒微粒子100重量部に対して、最大140重量部、より好ましくは最大120重量部である。電子伝導性微粒子の添加量が140重量部を越えると、光触媒微粒子のみの場合と比較して、かえって光触媒活性を損なうことになる。

【0022】アルカリ性物質としては、アンモニア、アンモニウム塩、アミン化合物またはアミン化合物の脂肪酸塩類が好ましい。アンモニウム塩としては、酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等を例示することができる。

【0023】アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジエチルアニリン、トリイジン、ジベンジルアミン等を例示することができる。

【0024】アミン化合物の脂肪酸塩類としては、前記アミン化合物の酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カブロン酸塩等を例示することができる。アルカリ性物質の添加量としては、30～2000ppmが好ましく、特に50～1000ppmがより好ましい。アルカリ性物質の添加量が少なすぎると加水分解が進行せず、光触媒微粒子表面にシリカ層を生成することができない。一方、アルカリ性物質が多すぎると加水分解が急速に進行してしまい液が固化する恐れがある。

【0025】分散液に用いる分散媒としては、極性溶媒、または水と極性溶媒との混合物を好適に用いることができる。極性溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好適である。

【0026】極性溶媒を用いるのは、粒子表面に形成する電気二重層が非極性溶媒より厚くなり、粒子の反発を得やすく、分散および分散安定化しやすくなり、また、蒸気臭が刺激的でないため作業上好ましく、さらにまた、光触媒微粒子のバインダとして一般的に用いられているテトラアルコキシシラン加水分解物等の無機系結合材と混合し易い等、実用上多くの利点があるからである。

【0027】テトラアルコキシシランの添加量としては、 SiO_2 として光触媒粒子の2～35wt%が良く、より好ましくは5～20wt%である。 SiO_2 が2wt%未満の場合はアルカリ領域の分散性が不十分となり、35wt%を越えると光触媒活性を阻害する結果となる。

【0028】加水分解のための水分は添加してもしなくても良く、好ましくは添加せず、光触媒微粒子の吸着水のみで加水分解した方が良い。テトラアルコキシシラン分子は光触媒粒子表面の水分とアルカリ性物質により加水分解されて、シリケートオリゴマーとなって光触媒粒子表面に析出し付着する。

【0029】この場合、シリケートオリゴマーが粒子表面に緻密に付着してしまうと光触媒活性を損なってしまう。そのために加水分解触媒としてのアルカリ性物質は、前記濃度範囲にする必要がある。前記濃度範囲であれば光触媒微粒子表面に形成するシリカ層は多孔質となり光触媒活性を阻害することがない。

【0030】光触媒微粒子の分散と加水分解は同時に行う必要がある。分散が先に行われると、シリカ処理される時には、凝集粒子となってしまう、微粒子分散液とならない。したがって、微粒子分散液を得るためには、分散とシリカ処理を同時に行う必要がある。

【0031】このようにして得られた複合光触媒微粒子の分散液は、平均粒径 100 nm 以下の一次粒子にまで高分散されており、極めて透明性が高い。また、分散安定化のための助剤として有機系界面活性剤や強酸を用いていないため、ほとんど活性を損なうこともなく、また、鉄等の金属材料を腐食させることがない。

【0032】このようにして得られた複合光触媒微粒子分散液は、テトラアルコキシシランの加水分解液のよう

平均一次粒子径 7 nm のアナターゼ型 TiO_2 粒子	20 重量部
テトラエトキシシラン	7 重量部
エチルアミン 300 ppm を含むエタノール	73 重量部

【0036】こうして得られた分散液中の複合光触媒微粒子の平均一次粒子径は 12 nm であった。この分散液 120 重量部をテトラエトキシシランを加水分解して得られたシリカバインダ液 (SiO_2 濃度 20 重量%) 65 重量部と混合してコーティング液を得た。

【0037】このコーティング液をワイヤーバーによりポリエステルフィルムに塗布し 100℃で乾燥して透明な光触媒フィルムを得た。この光触媒フィルムの光触媒活性を以下の方法により測定したところ図 1 に示す結果となった。

【0038】〔測定方法〕容積 2000 cc のテドラーバック内に 100 cm² の大きさの光触媒フィルムを入れ、ガス濃度 110 ppm になるようにアセトアルデヒドガスを導入した。袋の外からブラックライトにより照射強度 0.1 mW/cm² の紫外線を照射し、袋内部のガス濃度の変化を測定した。

【0039】〔実施例 2〕 TiO_2 系複合光触媒微粒子メタノール分散液

エタノールの代わりにメタノールを、テトラエトキシシ

平均一次粒子径 20 nm の ZnO 微粒子	20 重量部
テトラエトキシシラン	7 重量部
ジメチルアミン 500 ppm を含むエタノール	73 重量部

【0042】得られた分散液中の複合光触媒微粒子の平均一次粒子径は 25 nm であった。この分散液 120 重量部を、テトラエトキシシランを加水分解して得られたシリカバインダ液 65 重量部と混合してコーティング液を得た。このコーティング液をワイヤーバーによりフィルムに塗布し、100℃で乾燥して透明な光触媒フィルムを得

た無機系結合材と混合することで、容易に高透明性および高活性の光触媒コーティング液が得られる。

【0033】特に、無機系結合材として用いるテトラアルコキシシランの加水分解液の加水分解触媒に、有機酸、有機金属等を用いることで、強酸を含まない光触媒コーティング液が得られ、腐食や錆の発生に対して特別な処置を講じることなく、通常のコーティング装置を用いてコーティングを行うことができる。

【0034】このコーティング液をフィルムにコーティングして得られる光触媒フィルムは高い透明性と活性を有し、特に光触媒微粒子表面に存在する多孔質シリカの物理吸着能により気体の吸着分解能に優れている。

【0035】

【実施例】〔実施例 1〕 TiO_2 系複合光触媒微粒子エタノール分散液

下記の配合組成を有する組成物をボールミル (1 mm 径ガラスビーズ 100 重量部添加) を用いて一昼夜混合分散し、多孔質シリカにより表面被覆された複合光触媒微粒子のエタノール分散液を得た。

ランの代わりにテトラメトキシシランを用いて実施例 1 記載の方法でアナターゼ型 TiO_2 のメタノール分散液、光触媒コーティング液、および光触媒フィルムを得た。このフィルムの光触媒活性を実施例 1 と同様の方法により測定したところ、図 1 に示すように、実施例 1 と全く同様の結果となった。

【0040】〔実施例 3〕 TiO_2 - 電子伝導性微粒子複合系

実施例 1 においてアナターゼ型 TiO_2 微粒子の 30 重量%を酸化スズで置換したほかは実施例 1 と同様にして光触媒フィルムを得た。このフィルムの光触媒活性を実施例 1 と同じ方法により測定したところ図 1 に示す結果となった。

【0041】〔実施例 4〕 ZnO 系複合光触媒微粒子エタノール分散液

下記配合を有する組成物をボールミル (1 mm 径ガラスビーズ 100 重量部添加) を用いて一昼夜混合分散し、多孔質シリカにより表面被覆された ZnO 系複合光触媒微粒子のエタノール分散液を得た。

た。このフィルムの光触媒活性を実施例 1 と同様の方法により測定したところ、図 2 に示す結果となった。

【0043】〔実施例 5〕 ZnO - 電子伝導性微粒子複合系

実施例 4 において ZnO 微粒子の 30 重量%を銀微粒子に置換したほかは実施例 4 と同様にして光触媒フィルム

を得た。このフィルムの光触媒活性を実施例 1 と同じ方法により測定したところ図 2 に示す結果となった。

【0044】〔比較例 1〕 NH_3 を含まないエタノールを用いて実施例 1 の前半に記載の方法で混合分散を行ったところ TiO_2 微粒子の均一な分散液は得られなかつ

平均一次粒子径 7nm のアナターゼ型 TiO_2 微粒子 20 重量部
硝酸酸性 (pH=1) の水 80 重量部

この分散液を用いて、実施例 1 記載の方法で光触媒コーティング液を得た。しかしながら、このコーティング液は酸性のため、コーティング装置の金属部を腐食し、使用することができなかった。

平均一次粒子径 7nm のアナターゼ型 TiO_2 微粒子 20 重量部
リン酸エステル系界面活性剤 4 重量部
エタノール 76 重量部

この分散液を用いて、実施例 1 記載の方法で光触媒コーティング液および光触媒フィルムを得た。

【0047】このフィルムの光触媒活性を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、照射後 18 時間までは光触媒活性が発現せず、その後、徐々に光触媒活性が発現した。これは、有機物を含んだ分散液を用いて分散した場合、分散剤が光触媒活性により分解されるまで光触媒活性が表に現れないことを意味しており、有機物を含んだ分散剤は光触媒分散液には適さないことが明らかとなった。

【0048】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項 1 に係る複合光触媒微粒子分散液では、光触媒微粒子を多孔質シリカにより表面被覆して得られる複合光触媒微粒子がアルカリ条件下に分散し安定化してなることにより、液性が酸性を示さずかつ有機系界面活性剤を用いずに光触媒微粒子を高分散させた分散液を得ることができ、さらに、コーティング装置等の金属を腐食させることなくコーティングできるようになり、腐食対策を講じることなく、通常のコーティング装置を用いて通常のコーティング方法により、容易に透明性および光触媒活性の高い光触媒膜を得ることができる。

【0049】また、請求項 2 に係る複合光触媒微粒子分散液では、前記複合光触媒微粒子の平均一次粒子径が 1~100 nm であることにより、可視光線の散乱を生じさせずに高い透明性を発揮させることができる。

【0050】また、請求項 3 に係る複合光触媒微粒子分散液は、前記光触媒微粒子がアナターゼ型 TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることにより、高い光触媒活

た。

【0045】〔比較例 2〕下記の配合組成を有する組成物をボールミル (1mm 径ガラスビーズ 100 重量部添加) を用いて一昼夜混合分散し、アナターゼ型 TiO_2 微粒子の水分散液を得た。

20 重量部
80 重量部

【0046】〔比較例 3〕下記の配合組成を有する組成物をボールミル (1mm 径ガラスビーズ 100 重量部添加) を用いて一昼夜混合分散し、アナターゼ型 TiO_2 微粒子のエタノール分散液を得た。

20 重量部
4 重量部
76 重量部

性を得ることができる。

【0051】また、請求項 4 に係る複合光触媒微粒子分散液では、前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子に置換してなることにより、光触媒効果を向上させることができる。

【0052】また、請求項 5 に係る複合光触媒微粒子分散液は、分散媒として極性溶媒または極性溶媒と水との混合物を用いたことにより、分散および分散安定化が容易となり、また、シリカバインダ等の無機系結合材との混合も容易となる。

【0053】また、請求項 6 に係る複合光触媒微粒子分散液の製造方法では、分散媒中に光触媒微粒子とテトラアルコキシシランとアルカリ性物質とを添加し、分散機を用いて解砕力を加えることにより、光触媒微粒子への多孔質シリカの表面被覆と分散安定化とを 1 工程で行うことにより、光触媒活性の高い複合光触媒微粒子を高分散させて、安価で、腐食性がなく、透明性が極めて高く、光触媒活性が高い複合光触媒微粒子分散液を得ることができる。

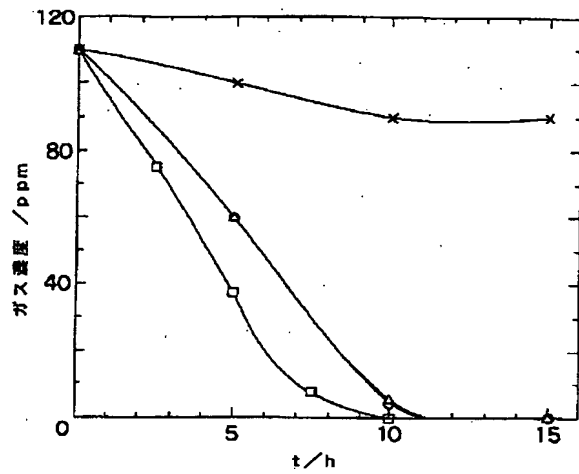
【0054】また、請求項 7 に係る光触媒膜では、請求項 1 記載の複合光触媒微粒子分散液を用いて形成したことにより、透明性および光触媒活性の高い膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1~3 における光触媒フィルムの光触媒活性を示すグラフである。

【図 2】本発明の実施例 4, 5 における光触媒フィルムの光触媒活性を示すグラフである。

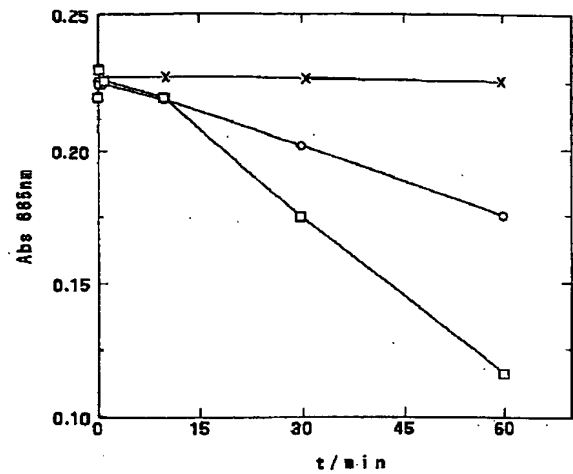
【図 1】



光触媒フィルムの光触媒活性

- 実施例 1
 △ 実施例 2
 □ 実施例 3
 × ブランク (ポリエステルフィルムのみ)

【図 2】



ZnO系光触媒フィルムの光触媒活性

- 実施例 4
 □ 実施例 5
 × ポリエステルフィルムのみ

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

B 0 1 J 23/14
 23/66
 31/06

F I

B 0 1 J 23/66
 31/06
 B 0 1 D 53/36

A
 A
 J

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.